

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 069 101 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(21) Anmeldenummer: 00114104.3

(22) Anmeldetag: 10.07.2000

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C07C 11/10**, C07C 11/107,  
C07C 11/06, C07C 7/00,  
C07C 7/148, C07C 7/177,  
C07C 7/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.07.1999 DE 19932060

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESellschaft  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Schwab, Peter, Dr.  
67098 Bad Dürkheim (DE)

• Schulz, Michael, Dr.  
67067 Ludwigshafen (DE)  
• Schulz, Ralf, Dr.  
67346 Speyer (DE)  
• Huber, Sylvia, Dr.  
64673 Zwingenberg (DE)

(74) Vertreter:  
Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte,  
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-  
Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>-/C<sub>6</sub>-Olefinen

(57) Das Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>-/C<sub>6</sub>-Olefinen aus einem olefinischen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Ausgangsstrom ist dadurch gekennzeichnet, daß

schleust wird.

e) in Gegenwart eines Metathesekatalysators, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, eine Metathesereaktion durchgeführt wird, im Rahmen derer im Ausgangsstrom enthaltenes 1-Buten, 2-Buten und Isobuten zu einem Gemisch aus C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen und Butanen umgesetzt werden,

f) der so erhaltene Austragsstrom zunächst destillativ getrennt wird in eine aus C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefinen und Butanen oder aus C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Olefinen bestehende Leichtsiederfraktion A, die ausgeschleust wird, sowie in eine aus C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen und Butanen bestehende Schwersiederfraktion,

g) die aus b) erhaltene Schwersiederfraktion anschließend destillativ in eine aus Butenen und Butanen bestehende Leichtsiederfraktion B, eine aus Penten und Methylbuten bestehende Mittelsiederfraktion C und in eine aus Hexen und Methylpenten bestehende Schwersiederfraktion D getrennt wird,

h) wobei die Fraktionen B und/oder C komplett oder teilweise in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt werden und die Fraktion D als Produkt ausge-

EP 1 069 101 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von olefinischen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, beispielsweise aus Steamcrackern oder FCC-Crackern, in Pentene und Hexene mittels Metathesereaktion. Als gewünschtes Verfahrens-Koppelprodukt wird Propen erhalten.

[0002] Die Olefinmetathese (Disproportionierung) beschreibt in ihrer einfachsten Form die reversible, metallkatalysierte Umalkylierung von Olefinen durch Bruch oder Neuformierung von C=C-Doppelbindungen gemäß nachfolgender Gleichung:



[0003] Im speziellen Fall der Metathese von acyclischen Olefinen unterscheidet man zwischen Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher molarer Masse übergeht

(beispielsweise: Propen → Ethen + 2-Buten),

und Kreuz- oder Co-Metathese, die eine Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine beschreibt

(Propen + 1-Buten → Ethen + 2-Penten).

Ist einer der Reaktionspartner Ethen, so spricht man im allgemeinen von einer Ethenolyse.

[0004] Als Metathesekatalysatoren eignen sich prinzipiell homogene und heterogene Übergangsmetall-Verbindungen, insbesondere die der VI. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie homogene und heterogene Katalysatorsysteme, in denen diese Verbindungen enthalten sind. Unterschiedliche Metathese-Verfahren, die von C<sub>4</sub>-Strömen ausgehen, sind beschrieben.

[0005] US 5,057,638 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Hexen, umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Metathese von 1-Buten zu einer Mischung aus 3-1-Hexen und Ethen,
- b) Abtrennen des 3-Hexens aus dem in Schritt a) gewonnenen Produktgemisch
- c) Umsetzung des 3-Hexens mit einem reaktiven Wasserstoff, vorzugsweise aus Wasser oder Carbonsäure stammend, enthaltenden Elektrophil unter sauren Bedingungen, welche die Addition der elektrophilen Komponenten an die C=C-Bindung erlauben (z.B. Hydratisierung),
- d) Cracken des Produkts aus Schritt c), z.B. durch Dehydratisierung, zur Herstellung eines Gemisches aus n-Hexenen, welches 1-Hexen in wirtschaftlich akzeptablen Mengen enthält.

[0006] US 69-821945 (05.05.1969) (Gulf Res. & Dev.Co.) beschreibt die Umwandlung von kurzkettigen C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Olefinen (vorzugsweise α-Olefinen) in höhere Olefine durch Metathese. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsolefin mit einem Katalysator, welcher Aluminium, Molybdän oder Rhenium und Silber oder Kupfer bei 100 bis 240°C enthält, in Kontakt gebracht wird, wobei leichtersiedende Nebenprodukte, wie z.B. Ethen, in situ aus dem Gleichgewicht entfernt werden können.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein kombiniertes Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>-Olefinen mit Propen als Nebenausbeute ausgehend von C<sub>4</sub>-Schnitten von Steam- oder FCC-Crackern.

[0008] Steamcracker stellen die Hauptquelle für petrochemische Basischemikalien, wie Ethen, Propen, C<sub>4</sub>-Olefine und höhere Kohlenwasserstoffe dar. Beim Crackprozeß ist es notwendig, große Energiemengen bei hohen Temperaturen in einer Zeitspanne zu übertragen, die einerseits zwar ausreicht, die Spaltung durchzuführen, andererseits aber eine Weiterreaktion der Spaltprodukte nicht zuläßt. Bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen wird die Ausbeute an Ethen und Propen daher im wesentlichen durch die

- Art der eingesetzten Kohlenwasserstoffe (Naphta, Ethan, LPG, Gasöl, o.ä)
- Spalttemperatur,
- Verweilzeit

- und die Partialdrücke der jeweiligen Kohlenwasserstoffe

bestimmt.

[0009] Die höchste Ausbeute an Ethen und Propen wird bei Spalttemperaturen zwischen 800 und 850°C und Verweilzeiten von 0,2 bis 0,5 s erzielt. Hauptprodukt ist in diesem Bereich stets Ethen, wobei das  $C_3/C_2$ -Austragsverhältnis von ca. 0,5 bis 0,7 durch Variation der Crack-Bedingungen in geringem Ausmaß erhöht werden kann. Weltweit steigt der Bedarf an Propen rascher an als der von Ethen. Dies hat u.a. zur Folge, daß Verfahren zur Downstream-Verwertung der höheren, beim Crackprozeß gebildeten Kohlenwasserstoffe, wie z.B.  $C_4$ , in Hinblick auf die Optimierung der Propenausbeute stark an Bedeutung gewinnen.

[0010] Im Rahmen von Arbeiten zur Verbesserung der Wertschöpfung von Steamcracker-Nebenprodukten stellte sich die Aufgabe, ein flexibel steuerbares katalytisches Verfahren zur Gewinnung reiner  $C_5/C_6$ -Olefinströme aus kostengünstig verfügbaren olefinhaltigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen ohne Ethen-Zudosierung zu entwickeln.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von  $C_5/C_6$ -Olefinen aus einem olefinischen,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthaltenden Ausgangsström, wobei

a) in Gegenwart eines Metathesekatalysators der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, eine Metathesereaktion durchgeführt wird, im Rahmen derer im Ausgangsström enthaltener 1-Buten, 2-Buten und Isobuten zu einem Gemisch aus  $C_2$ - $C_6$ -Olefinen und Butanen umgesetzt werden,

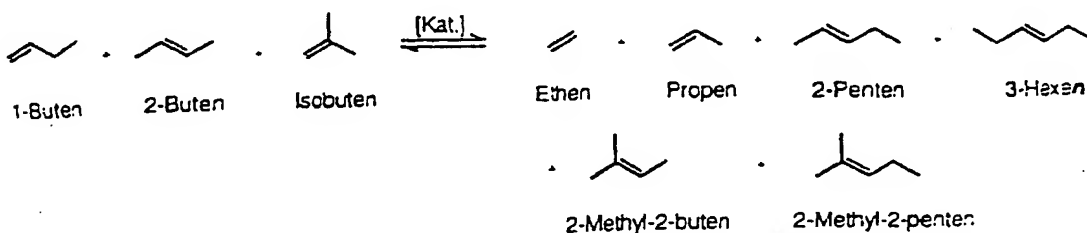
b) der so erhaltene Austragsstrom zunächst destillativ getrennt wird in eine aus  $C_2$ - $C_4$ -Olefinen und Butanen bestehende Leichtsiederfraktion A, die ausgeschleust wird, sowie in eine aus  $C_4$ - $C_6$ -Olefinen und Butanen bestehende Schwersiederfraktion,

c) die aus b) erhaltene Schwersiederfraktion anschließend destillativ in eine aus Butenen und Butanen bestehende Leichtsiederfraktion B, eine aus Penten und Methylbuten bestehende Mittelsiederfraktion C und in eine aus Hexen und Methylpenten bestehende Schwersiederfraktion D getrennt wird,

d) wobei die Fraktionen B und/oder C komplett oder teilweise in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt werden und die Fraktion D als Produkt ausgeschleust wird.

[0012] Der Ausdruck „bestehend aus“ schließt dabei nicht die Gegenwart kleinerer Mengen anderer Kohlenwasserstoffe aus.

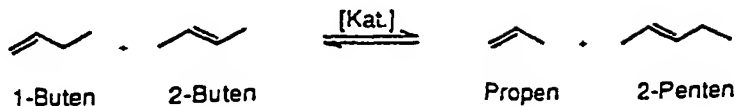
[0013] Dabei wird in einstufiger Reaktionsführung gemäß nachfolgender Gleichung in einer Metathesereaktion eine aus  $C_4$ -Olefinen, vorzugsweise n-Butenen, Isobuten und Butanen bestehende Fraktion an einem homogenen oder vorzugsweise heterogenen Metathesekatalysator zu einem Produktgemisch aus (inerten) Butanen, nicht umgesetztem 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls Isobuten sowie den Metatheseprodukten Ethen, Propen, 2-Penten, gegebenenfalls 2-Methyl-2-Buten, 3-Hexen und gegebenenfalls 2-Methyl-2-Penten umgesetzt:



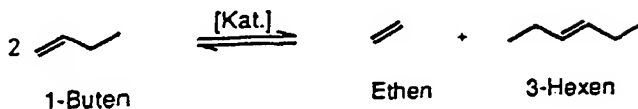
[0014] Die Menge an den verzweigten  $C_5$ - und  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen im Metatheseaustrag ist abhängig vom Isobuten-Gehalt im  $C_4$ -Feed und wird vorzugsweise möglichst gering (<3 %) gehalten.

[0015] Um das erfindungsgemäße Verfahren in mehreren Variationen näher zu erläutern, wird die obige Gleichgewichtsreaktion (ohne Berücksichtigung von Isobuten) in drei wichtige Einzelreaktionen unterteilt:

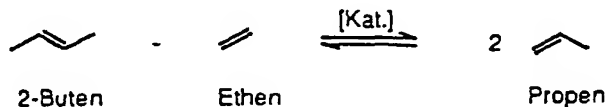
### 1. Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten



### 2. Selbstmetathese von 1-Buten



### 3. Ethenolyse von 2-Buten



[0016] In Abhängigkeit vom jeweiligen Bedarf an den Zielprodukten Propen, 2-Penten und 3-Hexen (die Bezeichnung 2-Penten beinhaltet unter anderem eventuell gebildete Isomere, wie cis/trans oder 2-Methyl-2-Buten, entsprechendes gilt für 3-Hexen) kann die äußere Massenbilanz des Verfahrens gezielt durch Verschiebung des Gleichgewichts durch Rückführung bestimmter Teilströme beeinflusst werden. So wird beispielsweise die 3-Hexenausbeute erhöht, wenn durch Rückführung von 2-Penten in den Metatheseschritt die Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten unterdrückt wird, so daß hier kein oder möglichst wenig 1-Buten verbraucht wird. Bei der dann bevorzugt ablaufenden Selbstmetathese von 1-Buten zu 3-Hexen wird zusätzlich Ethen gebildet, welches in einer Folgereaktion mit 2-Buten zum Wertprodukt Propen reagiert.

[0017] Olefingemische, die 1-Buten, 2-Buten und Isobuten enthalten, werden u.a. bei diversen Crackprozessen wie Steamcracking oder FCC-Cracking als C<sub>4</sub>-Fraktion erhalten. Alternativ können Butengemische, wie sie bei der Dehydrierung von Butanen oder durch Dimerisierung von Ethen anfallen, eingesetzt werden. In der C<sub>4</sub>-Fraktion enthaltene Butane verhalten sich inert. Diene, Alkine oder Enine werden vor dem erfindungsgemäßen Metatheseschritt mit gängigen Methoden wie Extraktion oder Selektivhydrierung entfernt.

[0018] Der Butengehalt der im Verfahren eingesetzten C<sub>4</sub>-Fraktion beträgt 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%. Der Butengehalt bezieht sich dabei auf 1-Buten, 2-Buten und Isobuten.

[0019] Vorzugsweise wird eine C<sub>4</sub>-Fraktion eingesetzt, wie sie beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfällt.

[0020] Dabei kann als C<sub>4</sub>-Fraktion Raffinat I oder II eingesetzt werden, wobei der C<sub>4</sub>-Strom vor der Metathese-Reaktion durch entsprechende Behandlung an Adsorber-Schutzbetten, bevorzugt an hochoberflächigen Aluminiumoxiden oder Molsieben von störenden Verunreinigungen befreit wird.

[0021] Die erhaltene Leichtsiederfraktion A, insbesondere die C<sub>2/3</sub>-Fraktion, kann direkt als solche weiterverarbeitet werden, der Aufarbeitungssequenz eines Steam- oder FCC-Crackers zugeführt werden, um reines Ethen und Propen zu gewinnen, oder ganz oder teilweise in den Metatheseschritt zurückgeführt werden, um die Ausbeute an Penten/Hexen zu erhöhen; oder separat zur Gewinnung von Ethen und Propen als Reinkomponente verwendet werden (insbesondere als C<sub>2/3</sub>-Fraktion).

[0022] Die Metathesereaktion wird dabei vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen, nicht oder nur geringfügig isomerisierungsaktiven Metathesekatalysatoren durchgeführt, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgetragenen Übergangsmetallverbindungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII.-Gruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

[0023] Bevorzugt wird als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf einem Träger, vorzugsweise auf γ-Aluminiumoxid

oder auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischträgern eingesetzt.

**[0024]** Insbesondere wird als Katalysator  $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einem Rheniumoxid-Gehalt von 1 bis 20 %, vorzugsweise 3 bis 15 %, besonders bevorzugt 6 bis 12 % (Gew.-%) eingesetzt.

**[0025]** Die Metathese wird bei Flüssigfahrweise vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C sowie einem Druck von 2 bis 200 bar, besonders bevorzugt 5 bis 30 bar, durchgeführt.

**[0026]** Wenn die Metathese in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 20 bis 300°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C. Der Druck beträgt in diesem Fall vorzugsweise 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar.

**[0027]** Im Rahmen von Arbeiten zur Verbesserung der Wertschöpfung von Steamcracker-Nebenprodukten stellte sich zudem die Aufgabe, eine flexibel steuerbare Verfahrenssequenz zur Verwertung von  $\text{C}_4$ -Schnitt zu entwickeln. Ziel war es,  $\text{C}_4$ -Olefine mit hoher Wertschöpfung in höherpreisige Olefinfraktionen umzuwandeln. Als Einsatzstoff steht Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt aus Steamcrackern oder FCC-Crackern zur Verfügung.

**[0028]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{C}_5/\text{C}_6$ -Olefinen und Propan aus Steamcracker- oder Raffinerie- $\text{C}_4$ -Strömen, umfassend die Teilschritte

(1) Abtrennung von Butadien und acetylenischen Verbindungen durch gegebenenfalls Extraktion von Butadien mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel und nachfolgend oder alternativ Selektivhydrierung von in Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt enthaltenen Butadienen und acetylenischen Verunreinigungen um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, der n-Butene und Isobuten und im wesentlichen keine Butadiene und acetylenischen Verbindungen enthält,

(2) Abtrennung von Isobuten durch Umsetzung des in der vorstehenden Stufe erhaltenen Reaktionsaustrags mit einem Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators zu einem Ether, Abtrennung des Ethers und des Alkohols, die gleichzeitig oder nach der Veretherung erfolgen kann, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, der n-Butene und gegebenenfalls Oxygenat-Verunreinigungen enthält, wobei gebildeter Ether ausgetragen oder zur Reingewinnung von Isobuten rückgespalten werden kann und dem Veretherungsschritt ein Destillationsschritt zur Abtrennung von Isobuten nachfolgen kann, wobei gegebenenfalls auch eingeschleuste  $\text{C}_3$ -, i- $\text{C}_4$ - sowie  $\text{C}_5$ -Kohlenwasserstoffe destillativ im Rahmen der Aufarbeitung des Ethers abgetrennt werden können, oder Oligomerisierung oder Polymerisation von Isobuten aus dem in der vorstehenden Stufe erhaltenen Reaktionsaustrag in Gegenwart eines sauren Katalysators, dessen Säurestärke zur selektiven Abtrennung von Isobuten als Oligo- oder Polyisobuten geeignet ist, um einen Strom zu erhalten, der 0 bis 15 % Rest-Isobuten aufweist,

(3) Abtrennen der Oxygenat-Verunreinigungen des Austrags der vorstehenden Schritte an entsprechend ausgewählten Adsorbentmaterialien,

(4) Metathesereaktion des so erhaltenen Raffinat II-Stromes wie beschrieben.

**[0029]** Vorzugsweise wird der Teilschritt Selektivhydrierung von in Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt enthaltenen Butadien und acetylenischen Verunreinigungen zweistufig durchgeführt durch Inkontaktbringen des Roh- $\text{C}_4$ -Schnittes in flüssiger Phase mit einem Katalysator, der mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Palladium und Platin, auf einem Träger enthält, vorzugsweise Palladium auf Aluminiumoxid, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, einem Druck von 1 bis 50 bar, einer Volumengeschwindigkeit von 0,5 bis 30  $\text{m}^3$  Frischfeed pro  $\text{m}^3$  Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zustrom von 0 bis 30 mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Diolefinen von 0,5 bis 50, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, in welchem neben Isobuten die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2, vorliegen und im wesentlichen keine Diolefine und acetylenischen Verbindungen enthalten sind.

**[0030]** Vorzugsweise wird der Teilschritt Butadien-Extraktion aus Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel durchgeführt, ausgewählt aus der Klasse polar-aprotischer Lösungsmittel, wie Aceton, Furfural, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, in welchem die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2, vorliegen.

**[0031]** Vorzugsweise wird der Teilschritt Isobuten-Veretherung in einer dreistufigen Reaktorkaskade mit Methanol oder Isobutanol, vorzugsweise Isobutanol in Gegenwart eines sauren Ionenauschers durchgeführt, in der geflutete Festbettkatalysatoren von oben nach unten durchströmt werden, wobei die Reaktor-Eingangstemperatur 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C, die Ausgangstemperatur 25 bis 85°C, vorzugsweise 35 bis 75°C, der Druck 2 bis 50 bar, vorzugsweise 3 bis 20 bar und das Verhältnis von Isobutanol zu Isobuten 0,8 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 beträgt sowie der Gesamtumsatz dem Gleichgewichtsumsatz entspricht.

**[0032]** Vorzugsweise wird der Teilschritt Isobuten-Abtrennung durch Oligomerisierung oder Polymerisation von Isobuten ausgehend von dem nach den vorstehend beschriebenen Stufen Butadien-Extraktion und/oder Selektivhydrierung erhaltenen Reaktionsaustrag in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, der ausgewählt ist aus der Klasse homogener und heterogener Brønsted-Säuren, bevorzugt aus heterogenen Kontakten, die ein Oxid eines Metalls der VI.b Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auch bei einem sauren anorganischen Träger enthalten, besonders bevorzugt  $\text{WO}_3\text{TiO}_2$ , um so einen Strom zu erzeugen, der weniger als 15 % Isobuten-Restgehalt aufweist.

## EP 1 069 101 A1

### Selektivhydrierung von Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt

[0033] Alkine, Alkinene und Alkadiene sind aufgrund ihrer Neigung zur Polymerisation oder ihrer ausgeprägten Neigung zur Komplexbildung an Übergangsmetallen in vielen technischen Synthesen unerwünschte Stoffe. Sie beeinträchtigen die bei diesen Reaktionen verwendeten Katalysatoren zum Teil sehr stark.

[0034] Der C<sub>4</sub>-Strom eines Steamcrackers enthält einen hohen Anteil mehrfach ungesättigter Verbindungen wie 1,3-Butadien, 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Je nach vorhandener Downstream-Verarbeitung werden die mehrfach ungesättigten Verbindungen entweder extrahiert (Butadien-Extraktion) oder selektiv hydriert. Im erstgenannten Fall beträgt der Restgehalt mehrfach ungesättigter Verbindungen typischerweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%, im letztgenannten Fall typischerweise 0,1 bis 4,0 Gew.-%. Da die Restmengen an mehrfach ungesättigten Verbindungen ebenfalls bei der Weiterverarbeitung stören, ist eine weitere Anreicherung durch Selektivhydrierung auf Werte < 10 ppm erforderlich. Um einen möglichst hohen Wertproduktanteil an Butenen zu erhalten, ist die Überhydrierung zu Butanen so gering wie möglich zu halten.

[0035] Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind beschrieben:

- **J.P.Boitiaux, J.Cosyns, M.Derrien and G.Lèger, Hydrocarbon Processing, March 1985, p.51-59**  
Beschreibung bimetallischer Katalysatoren für Selektivhydrierungen von C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>5</sub>+-Kohlenwasserstoffströmen. Besonders bimetallische Katalysatoren aus Gp.VIII und Gp.IB-Metallen zeigen im Vergleich zu reinen Pd-Trägerkatalysatoren Verbesserungen in der Selektivität.
- **DE-A-2 059 978**  
Selektive Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase an einem Pd/Tonerde-Katalysator. Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, daß der Tonerde-Träger mit BET 120 m<sup>2</sup>/g zunächst einer Wasserdampf-Behandlung bei 110-300°C unterzogen wird und anschließend bei 500-1200°C calzinieren wird. Zuletzt wird die Pd-Verbindung aufgebracht und bei 300-600°C calzinieren.
- **EP-A-0 564 328 und EP-A-0 564 329**  
Katalysator, welcher u.a. aus Pd und In oder Ga auf Träger besteht. Die Katalysatorkombination ermöglicht einen Einsatz ohne CO-Zusatz bei hoher Aktivität und Selektivität.
- **EP-A-0 089 252**  
Pd, Au-Trägerkatalysatoren. Die Katalysatorherstellung umfaßt folgende Schritte:
  - Tränkung eines mineralischen Trägers mit einer Pd-Verbindung
  - Calzinieren unter O<sub>2</sub>-haltigem Gas
  - Behandlung mit einem Reduktionsmittel
  - Tränkung mit einer halogenierten Au-Verbindung
  - Behandlung mit einem Reduktionsmittel
  - Auswaschen des Halogens durch basische Verbindung
  - Calzinieren unter O<sub>2</sub>-haltigem Gas.
- **US 5,475,173**  
Katalysator bestehend aus Pd und Ag und Alkalifluorid auf anorganischem Träger.  
Vorteile des Katalysators: Durch KF-Zusatz erhöhter Butadien-Umsatz und bessere Selektivität zu Butenen (d.h. geringere Überhydrierung zu n-Butan).
- **EP-A-0 653 243**  
Katalysator zeichnet sich dadurch aus, daß sich die Aktivkomponente überwiegend in den Meso- und Makroporen befindet. Der Katalysator zeichnet sich weiterhin durch ein großes Porenvolumen und niedriges Rüttelgewicht aus. So besitzt der Katalysator aus Beispiel 1 ein Rüttelgewicht von 383 g/l und ein Porenvolumen von 1,17 ml/g.
- **EP-A-0 211 381**  
Katalysator aus Gp.VIII-Metall (vorzugsweise Pt) und mindestens ein Metall aus Pb, Sn oder Zn auf anorganischem Träger. Der bevorzugte Katalysator besteht aus Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Durch die genannten Promotoren Pb, Sn und Zn wird die Selektivität des Pt-Kontaktes verbessert.
- **EP-A-0 722 776**

Katalysator aus Pd und mindestens einem Alkalifluorid und optional Ag auf anorganischen Träger ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{ZrO}_2$ ). Die Katalysatorkombination ermöglicht eine Selektivhydrierung in Gegenwart von Schwefel-Verbindungen.

• **EP-A-0 576 828**

Katalysator auf Basis von Edelmetall und/oder Edelmetalloxid auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit definiertem Röntgenbeugungsmuster. Der Träger besteht dabei aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Der Katalysator besitzt aufgrund des speziellen Trägers eine hohe Anfangsselektivität und kann daher sofort zur selektiven Hydrierung ungesättigter Verbindungen eingesetzt werden.

• **JP 01110594**

Pd-Trägerkatalysator

Zusätzlich wird ein weiterer Elektronendonator eingesetzt. Dieser besteht entweder aus einem auf dem Katalysator abgeschiedenen Metall, wie beispielsweise Na, K, Ag, Cu, Ga, In, Cr, Mo oder La, oder einem Zusatz zum Kohlenwasserstoff-Einsatzstoff, wie beispielsweise Alkohol, Ether oder N-haltige Verbindungen. Durch die genannten Maßnahmen kann eine Herabsetzung der 1-Buten-Isomerisierung erreicht werden.

• **DE-A-31 19 850**

Katalysator aus einem  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit 10 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  bzw.  $\leq 100 \text{ m}^2/\text{g}$  mit Pd und Ag als Aktivkomponente. Der Katalysator dient vornehmlich zur Hydrierung butadienarmer Kohlenwasserstoffströme.

• **EP-A-0 780 155**

Katalysator aus Pd und einem Gp. IB-Metall auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger, wobei mindestens 80 % des Pd und 80 % des Gp. IB-Metalls in einer äußeren Schale zwischen  $r_1$  (= Radius des Pellets) und  $0,8 \cdot r_1$  aufgebracht sind.

**Alternativ: Extraktion von Butadien aus Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt**

**[0036]** Das bevorzugte Verfahren zur Butadien-Isolierung basiert auf dem physikalischen Prinzip der Extraktivdestillation. Durch Zusatz selektiver organischer Lösungsmittel wird die Flüchtigkeit spezieller Komponenten eines Gemisches, in diesem Fall Butadien, erniedrigt. Diese bleiben daher mit dem Lösungsmittel im Sumpf der Destillationskolonne, während die destillativ zuvor nicht abtrennbaren Begleitsubstanzen über Kopf entfernt werden können. Als Lösungsmittel für die Extraktivdestillation kommen hauptsächlich Aceton, Furfural, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid (DMF) und N-Methylpyrrolidon (NMP) zur Anwendung. Extraktivdestillationen eignen sich besonders für butadienreiche C<sub>4</sub>-Crackschnitte mit einem relativ hohen Anteil an Alkinen, u.a. Methyl-, Ethyl- und Vinylacetylen sowie Methylallen.

**[0037]** Das vereinfachte Prinzip einer Lösungsmittel-Extraktion aus Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt kann wie folgt dargestellt werden: Der vollständig verdampfte C<sub>4</sub>-Schnitt wird einer Extraktionskolonne am unteren Ende zugeführt. Das Lösungsmittel (DMF, NMP) fließt von oben dem Gasgemisch entgegen und belädt sich auf dem Weg nach unten mit besserlöslichem Butadien und geringen Mengen an Butenen. Am unteren Ende der Extraktionskolonne wird ein Teil des gewonnenen Rein-Butadiens zugeführt, um die Butene weitestgehend auszutreiben. Die Butene verlassen die Trennsäule am Kopf. In einer als Ausgaser bezeichneten weiteren Kolonne wird das Butadien durch Auskochen vom Lösungsmittel befreit und anschließend reindestilliert.

**[0038]** Üblicherweise wird der Reaktionsaustrag einer Butadien-Extraktivdestillation in die zweite Stufe einer Selektivhydrierung eingespeist, um den Butadien-Restgehalt auf Werte von  $< 10 \text{ ppm}$  zu reduzieren.

**[0039]** Der nach Abtrennung von Butadien verbleibende C<sub>4</sub>-Strom wird als C<sub>4</sub>-Raffinat oder Raffinat I bezeichnet und enthält in der Hauptsache die Komponenten Isobuten, 1-Buten, 2-Butene sowie n- und Isobutane.

**Abtrennung von Isobuten aus Raffinat I**

**[0040]** Bei der weiteren Auftrennung des C<sub>4</sub>-Stromes wird nachfolgend vorzugsweise Isobuten isoliert, da es sich durch seine Verzweigung und seine höhere Reaktivität von den übrigen C<sub>4</sub>-Komponenten unterscheidet. Neben der Möglichkeit einer formselektiven Molsiebtrennung, mit welcher Isobuten mit einer Reinheit von 99 % gewonnen werden kann und an den Molsiebporen adsorbierte n-Butene und Butan mittels eines höhersiedenden Kohlenwasserstoffs wieder desorbiert werden können, geschieht dies in erster Linie destillativ unter Verwendung eines sog. Deisobutenizers, mit welchem Isobuten gemeinsam mit 1-Buten und Isobuten über Kopf abgetrennt wird und 2-Butene sowie n-Butan mcl. Restmengen an Iso- und 1-Buten im Sumpf verbleiben, oder extraktiv durch Umsetzung von Isobuten mit Alkoholen an sauren Ionenaustauschern. Hierzu werden vorzugsweise Methanol ( $\rightarrow$  MTBE) oder Isobutanol (IBTBE) eingesetzt.

**[0041]** Die Herstellung von MTBE aus Methanol und Isobuten erfolgt bei 30 bis 100°C und leichtem Überdruck in der Flüssigphase an sauren Ionenaustauschern. Man arbeitet entweder in zwei Reaktoren oder in einem zweistufigen Schachtreaktor, um einen nahezu vollständigen Isobuten-Umsatz (> 99 %) zu erzielen. Die druckabhängige Azeotropbildung zwischen Methanol und MTBE erfordert zur Reindarstellung von MTBE eine mehrstufige Druckdestillation oder wird nach neuerer Technologie durch Methanol-Adsorption an Adsorberharzen erreicht. Alle anderen Komponenten der C<sub>4</sub>-Fraktion bleiben unverändert. Da geringe Anteile von Diolefinen und Acetylenen durch Polymerbildung eine Verkürzung der Lebensdauer des Ionenaustauschers bewirken können, werden vorzugsweise bifunktionelle PD-enhaltende Ionenaustauscher eingesetzt, bei denen in Gegenwart kleiner Mengen Wasserstoff nur Diolefine und Acetylene hydriert werden. Die Veretherung des Isobutens bleibt hiervon unbeeinflusst.

**[0042]** MTBE dient in erster Linie zur Octanzahl-Erhöhung von Fahrbenzin. MTBE und IBTBE können alternativ an sauren Oxiden in der Gasphase bei 150 bis 300°C zur Reingewinnung von Isobuten rückgespalten werden.

**[0043]** Eine weitere Möglichkeit zur Abtrennung von Isobuten aus Raffinat I besteht in der direkten Synthese von Oligo/Polyisobuten. An sauren homogenen und heterogenen Katalysatoren, wie z.B. Wolframtrioxid auf Titandioxid, kann auf diese Weise bei Isobuten-Umsätzen bis 95 % ein Austragsstrom erhalten werden, der über einen Restanteil an Isobuten von maximal 5 % verfügt.

#### Feedreinigung des Raffinat II-Stroms an Adsorbermaterialien

**[0044]** Zur Verbesserung der Standzeit der eingesetzten Katalysatoren für den nachfolgenden Metatheseschritt ist wie vorstehend beschrieben, der Einsatz einer Feed-Reinigung (guard bed) zur Abtrennung von Katalysatorgiften, wie beispielsweise Wasser, Oxygenates, Schwefel oder Schwefelverbindungen bzw. organischen Halogeniden erforderlich.

**[0045]** Verfahren zur Adsorption und adsorptiven Reinigung sind beispielsweise beschrieben in W. Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH, Weinheim (1988). Der Einsatz von zeolithischen Adsorbentien wird erläutert bei D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York (1974).

**[0046]** Die Entfernung von speziell Acetaldehyd aus C<sub>3</sub> bis C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase kann gemäß EP-A-0 582 901 erfolgen.

#### Selektivhydrierung von Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt

**[0047]** Aus der aus einem Steamcracker oder einer Raffinerie stammenden Roh-C<sub>4</sub>-Fraktion wird zunächst Butadien (1,2- und 1,3-Butadien) sowie im C<sub>4</sub>-Schnitt enthaltene Alkine oder Alkenine in einem zweistufigen Verfahren selektivhydriert. Der aus der Raffinerie stammende C<sub>4</sub>-Strom kann gemäß einer Ausführungsform auch direkt in den zweiten Schritt der Selektivhydrierung eingespeist werden.

**[0048]** Der erste Schritt der Hydrierung wird vorzugsweise an einem Katalysator durchgeführt, der 0,1 bis 0,5 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxid als Träger enthält. Die Umsetzung wird in Gas/Flüssigphase im Festbett (Rieselverfahren) mit einem Flüssigkreislauf betrieben. Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich 40 bis 80°C und einem Druck von 10 bis 30 bar, einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Butadien von 10 bis 50 und einer Volumengeschwindigkeit LHSV von bis 15 m<sup>3</sup> Frischfeed pro m<sup>3</sup> Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle von Zustrom von 5 bis 20 betrieben.

**[0049]** Der zweite Schritt der Hydrierung wird vorzugsweise an einem Katalysator durchgeführt, der 0,1 bis 0,5 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxid als Träger enthält. Die Umsetzung wird in Gas/Flüssigphase im Festbett (Rieselverfahren) mit einem Flüssigkreislauf betrieben. Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 90°C und einem Druck von 10 bis 30 bar, einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Butadien von 1,0 bis 10 und einer Volumengeschwindigkeit LHSV von 5 bis 20 m<sup>3</sup> Frischfeed pro m<sup>3</sup> Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zustrom von 0 bis 15 betrieben.

**[0050]** Die Hydrierung wird unter sog. "low isom"-Bedingungen durchgeführt, unter denen es zu keiner oder zumindest möglichst geringer C=C-Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten kommt. Der Restgehalt an Butadien kann je nach Hydrierschärfe 0 bis 50 ppm betragen.

**[0051]** Der so erhaltene Reaktionsaustrag wird als Raffinat 1 bezeichnet und weist neben Isobuten 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2 auf.

#### Alternativ: Abtrennung von Butadien aus Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt via Extraktion

**[0052]** Die Extraktion von Butadien aus Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt erfolgt nach BASF-Technologie unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon.

**[0053]** Der Reaktionsaustrag der Extraktion wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in den zweiten Schritt der vorangehend beschriebenen Selektivhydrierung eingespeist, um Restmengen Butadien zu entfernen, wobei



darauf zu achten ist, daß es zu keiner oder nur geringfügiger Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten kommt.

#### Abtrennung von Isobuten via Veretherung mit Alkoholen

[0054] In der Veretherungsstufe wird Isobuten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Isobutanol, an einem sauren Katalysator, vorzugsweise an einem sauren Ionenaustauscher, zu Ether, vorzugsweise Isobutyl-tert.-butylether umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in einer dreistufigen Reaktorkaskade, in der geflutete Festbettkatalysatoren von oben nach unten durchströmt werden. Im ersten Reaktor beträgt die Eingangstemperatur 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C; die Ausgangstemperatur liegt zwischen 25 und 85°C, vorzugsweise zwischen 35 und 75°C, und der Druck beträgt 2 bis 50 bar, vorzugsweise 3 bis 20 bar. Bei einem Verhältnis von Isobutanol zu Isobuten von 0,8 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 beträgt der Umsatz zwischen 70 und 90 %.

[0055] Im zweiten Reaktor beträgt die Eingangstemperatur 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C; die Ausgangstemperatur liegt zwischen 25 und 85, vorzugsweise zwischen 35 und 75°C, und der Druck beträgt 2 bis 50 bar, vorzugsweise 3 bis 20 bar. Der Gesamtumsatz über die zwei Stufen erhöht sich auf 85 bis 99 %, vorzugsweise 90 bis 97 %.

[0056] Im dritten und größten Reaktor wird bei gleicher Eingangs- und Ausgangstemperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C; der Gleichgewichtsumsatz erzielt. An die Veretherung und Abtrennung des gebildeten Ethers schließt sich die Etherspaltung an: Die endotherme Reaktion wird an sauren Katalysatoren, vorzugsweise an sauren Heterogenkontakten, beispielsweise Phosphorsäure auf einem SiO<sub>2</sub>-Träger, bei einer Eingangstemperatur von 150 bis 300°C, vorzugsweise bei 200 bis 250°C, und einer Ausgangstemperatur von 100 bis 250°C, vorzugsweise bei 130 bis 220°C durchgeführt.

[0057] Bei Einsatz von FCC-C<sub>4</sub>-Schnitt ist damit zu rechnen, daß Propan in Mengen um 1 Gew.-%, Isobuten in Mengen um 30 bis 40 Gew.-% sowie C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe in Mengen um 3 bis 10 % eingeschleust werden, welche die nachfolgende Verfahrenssequenz beeinträchtigen können. Im Rahmen der Aufarbeitung des Ethers ist demzufolge die Möglichkeit einer destillativen Abtrennung der genannten Komponenten vorgesehen.

[0058] Der so erhaltene, als Raffinat II bezeichnete Reaktionsaustrag weist einen Isobuten-Restgehalt von 0,1 bis 3 Gew.-% auf.

[0059] Bei größeren Mengen an Isobuten im Austrag, wie beispielsweise bei Einsatz von FCC-C<sub>4</sub>-Fraktionen oder bei der Abtrennung von Isobuten durch sauerkatalysierte Polymerisation zu Polyisobuten (Teilumsatz), kann der verbleibende Raffinatstrom gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vor der Weiterverarbeitung destillativ aufbereitet werden.

#### Reinigung des Raffinat H-Stroms an Adsorbentmaterialien

[0060] Der nach der Veretherung/Polymerisation (bzw. Destillation) erhaltene Raffinat II-Strom wird an mindestens einem guard bed, bestehend aus hochoberflächigen Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Alumsilikaten oder Molsieben, gereinigt. Das Schutzbett dient hierbei zum Trocknen des C<sub>4</sub>-Stroms sowie zur Entfernung von Substanzen, welche als Katalysatorgift im nachfolgenden Metatheseschritt wirken können. Die bevorzugten Adsorbentmaterialien sind Selexsorb CD und CDO sowie 3Å- und NaX-Molsiebe (13X). Die Reinigung erfolgt in Trockentürmen bei Temperaturen und Drucken, die so gewählt sind, daß sämtliche Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen. Gegebenenfalls wird der Reinigungsschritt zur Feed-Vorwärmung für den nachfolgenden Metatheseschritt eingesetzt.

[0061] Der verbleibende Raffinat II-Strom ist annähernd frei von Wasser, Oxygenaten, organischen Chloriden und Schwefelverbindungen.

[0062] Bei Durchführung des Veretherungsschritts mit Methanol zur Herstellung von MTBE kann es aufgrund der Bildung von Dimethylether als Nebenkomponente erforderlich sein, mehrere Reinigungsschritte zu kombinieren bzw. hintereinander zu schalten.

[0063] Zur Maximierung der Ausbeute an 2-Penten und 3-Hexen werden im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Varianten, welche nachfolgend in der Zeichnung in Fig. 1, Fig. 2 und Fig. 3 anhand vereinfachter Verfahrensschemata erläutert werden, bevorzugt. Die Umsetzungen sind zur besseren Übersicht jeweils ohne signifikante Mengen Isobuten im C<sub>4</sub>-Feed dargestellt. Dabei bedeuten:

C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	= Ethen
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	= Propen
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	= 1- und 2-Buten
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	= n- und i-Butan
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	= 2-Penten
C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	= 3-Hexen
C <sub>4</sub> -Re	= C <sub>4</sub> -Recycle
n-Bu	= n-Butene

$C_{4/5}$ -Re =  $C_{4/5}$ -Recycle  
 $C_5$ -Re =  $C_5$ -Recycle

- **Metathese mit zweistufiger Destillation und partieller  $C_4$ -Rückführung Gewinnung von 2-Penten und 3-Hexen (Fig. 1)**

Der aus  $C_2$ - $C_6$ -Olefinen und Butanen bestehende Austragsstrom des Metathesereaktors R wird in der Destillation D1 getrennt in eine Fraktion aus Ethen, Propen und 0 bis 50 % der nicht umgesetzten Butene und Butane, welche gegebenenfalls in die Aufarbeitungssequenz eines Crackers eingespeist werden, sowie eine Hochsiederfraktion, die aus Rest- $C_4$  sowie gebildetem 2-Penten und 3-Hexen besteht. Letztere wird in einer Kolonne D2 destilliert zur Gewinnung von 2-Penten als Seitenabzug und 3-Hexen. Beide Ströme fallen mit einer Reinheit von > 99 % an. Die  $C_4$ -Fraktion wird über Kopf abgezogen und in den Metathesereaktor R zurückgeführt. Kolonne D2 kann auch als Trennblechkolonne ausgelegt sein. Der Reaktor R und die Kolonne D1 können zu einer Reaktivdestillationseinheit gekoppelt werden.

Der Kopfausgang der Destillationskolonne D1 kann zur Erhöhung der Ausbeute an  $C_5$ / $C_6$ -Olefinen bei Bedarf in den Metathesereaktor R zurückgeführt werden.

- **Metatheseschritt mit zweistufiger Destillation und partieller  $C_4$ - und  $C_5$ -Rückführung Maximierung der Hexenausbeute (Fig. 2)**

Der aus  $C_2$ - $C_6$ -Olefinen und Butanen bestehende Austragsstrom des Metathesereaktors R wird in der Destillation D1 getrennt in eine Fraktion aus Ethen, Propen und 0 bis 50 % der nicht umgesetzten Butene und Butane, welche gegebenenfalls in die Aufarbeitungssequenz eines Crackers eingespeist werden, sowie eine Hochsiederfraktion, die aus Rest- $C_4$  sowie gebildetem 2-Penten und 3-Hexen besteht. Letztere wird in einer Kolonne D2 destilliert zur Gewinnung von 3-Hexen, welches mit einer Reinheit von > 99 % isoliert wird. Die  $C_4$ -Fraktion wird zusammen mit Penten über Kopf genommen und in den Metathesereaktor R zurückgeführt. Der Reaktor R und die Kolonnen D1 und D2 können zu einer Reaktivdestillationseinheit gekoppelt werden.

- **Metatheseschritt mit dreistufiger Destillation/partielle  $C_4$ - und  $C_5$ -Rückführung zur Maximierung der Hexenausbeute (Fig. 3)**

Der aus  $C_2$ - $C_6$ -Olefinen und Butanen bestehende Austragsstrom des Metathesereaktors R wird in der Destillation D1 getrennt in eine aus Ethen und Propen bestehende Leichtsiederfraktion, welche entweder in die Aufarbeitungssequenz eines Crackers eingespeist werden kann oder vorzugsweise in einer weiteren Destillationskolonne D3 in die Reinkomponenten Ethen und Propen getrennt wird, sowie in eine Hochsiederfraktion, die aus  $C_4$ -Olefinen und Butanen sowie gebildetem 2-Penten und 3-Hexen besteht. Letztere wird in einer Kolonne D2, die ggf. als Seitenabzugskolonne oder Trennwandkolonne ausgelegt sein kann, getrennt in eine aus  $C_4$ -Olefinen und Butanen bestehende Leichtsiederfraktion, die ganz oder teilweise in den Metatheseschritt zurückgeführt werden kann, in eine vorzugsweise aus 2-Penten bestehende Mittelsiederfraktion, die ganz oder teilweise in den Metatheseschritt zurückgeführt werden kann, und in eine aus 3-Hexen (Reinheit von > 99 %) bestehende Wertprodukt-Hochsiederfraktion, die ausgeschleust wird.

**[0064]** Als Katalysatoren werden literaturbekannte heterogene Rhenium-Katalysatoren, wie  $Re_2O_7$  auf  $\gamma-Al_2O_3$  oder auf Mischträgern, wie z.B.  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $B_2O_3/SiO_2/Al_2O_3$  oder  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  mit unterschiedlichem Metallgehalt bevorzugt. Der Rheniumoxid-Gehalt beträgt unabhängig vom gewählten Träger zwischen 1 und 20 %, vorzugsweise zwischen 3 und 10 %. Die Katalysatoren werden frisch calzinert eingesetzt und bedürfen keiner weiteren Aktivierung (z.B. durch Alkylierungsmittel). Desaktivierter Katalysator kann durch Abbrennen von Coke-Rückständen bei Temperaturen oberhalb von 400°C im Luftstrom und Abkühlung unter Inertgas-Atmosphäre mehrfach regeneriert werden.

**[0065]** Weniger geeignet, aber dennoch erfindungsgemäß einsetzbar sind homogene Katalysatoren, die zwar teilweise aktiver sind, jedoch eine vergleichsweise deutlich geringere Standzeit aufweisen:

**[0066]** K.J. Ivin, J. Organomet. Catal. A: Chemical **1998**, 133, 1-16; K.J. Ivin, L.C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, New York, **1996**; G.W. Parshall, S.D. Ittel, Homogeneous, Catalytic Polymerization, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur, S. 217ff; R.H. Grubbs in Prog. Inorg. Chem., S. Lippard (Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, **1978**, Vol. 24, 1-50; R.H. Grubbs in Comprehensive Organomet. Chem., G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Ltd., New York, **1982**, Vol. 8, 499-551; D.S. Breslow, Prog. Polym. Sci. **1993**, Vol. 18, 1141-1195] wie auch protischem Medium und an Luftsauerstoff stabile homogene Metathesekatalysatoren, wie die von R.H. Grubbs et al. in WO 93/20111, WO 96/04289, WO 96/06185, WO 97/03096 und WO 98/21214 beschriebenen definierten Ruthenium-Alkylidenverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $RuX_2(=CHR)(PR'_3)_2$  ( $R=R'$ = Alkyl, Aryl) sowie „in situ“ aus  $[Ru(n^6-Aryl)X_2]_2$ , Phosphanen  $PR_3$  und Diazoverbindungen  $RCHN_2$  erzeugte Gemische, über deren Eignung als Metathesekatalysator A.F. Noels in J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 1127-1128 berichtete.

[0067] Demgegenüber erweisen sich heterogene Katalysatoren, insbesondere Molybdän-Wolfram- und Rhenium-oxide auf anorganischen oxiden Trägern, die gegebenenfalls mit Alkylierungsmitteln vorbehandelt werden, häufig als empfindlicher gegenüber Verunreinigungen im Feed. Ihr Vorteil gegenüber Homogenkatalysatoren mit höherer Aktivität liegt in der sehr einfachen Katalysator-Regeneration, die üblicherweise durch Abbrennen von Coke-Rückständen im Luftstrom erfolgt. Ein Vergleich der Heterogenkontakte untereinander zeigt, daß  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen ( $T = 20$  bis  $80^\circ\text{C}$ ) aktiv ist, während  $\text{MO}_3/\text{SiO}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) erst bei Temperaturen oberhalb von  $100$  bis  $150^\circ\text{C}$  Aktivität entwickelt und demzufolge als Nebenreaktionen C=C-Doppelbindungsisomerisierung auftreten kann.

[0068] Ferner sind zu nennen:

- $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , präpariert aus  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  und  $\text{SiO}_2$  in J. Mol. Catal. **1995**, 95, 75-83;
- 3-Komponenten-System, bestehend aus  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OR})_2]_n$ ,  $\text{SnEt}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  in J. Mol. Catal. **1991**, 64, 171-178 und J. Mol. Catal **1989**, 57, 207-220;
- Nitridomolybdän (VI)-Komplexe aus hochaktive Präkatalysatoren in J. Organomet. Chem. **1982**, 229, C<sub>19</sub>-C<sub>23</sub>;
- heterogene  $\text{SiO}_2$ -geträgerte  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$ -Katalysatoren in J. Chem. Soc., Faraday Trans. / **1982**, 78, 2583-2592;
- geträgerte Mo-Katalysatoren in J. Chem. Soc., Faraday Trans. / **1981**, 77, 1763-1777;
- aktive Wolfram-Katalysatorvorstufe in J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102(21), 6572-6574;
- Acetonitril(pentacarbonyl)wolfram in J. Catal. **1975**, 38, 482-484;
- Trichloro(nitrosyl)molybdän(II) als Katalysator-Vorstufe in Z. Chem. **1974**, 14, 284-285;
- $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3/\text{EtAlCl}_2$  in J. Catal. **1974**, 34, 196-202;
- $\text{WCl}_6/n\text{-BuLi}$  in J. Catal **1973**, 28, 300-303;
- $\text{WCl}_6/n\text{-BuLi}$  in J. Catal. **1972**, 26, 455-458;

[0069] FR 2 726 563  $\text{O}_3\text{ReO}[\text{Al}(\text{OR})(\text{L})_x\text{O}]_n\text{ReO}_3$  mit  $R = \text{C}_1\text{-C}_{40}$ -Kohlenwasserstoff,  $n = 1-10$ ,  $x = 0$  oder  $1$  und  $L = \text{Solvens}$ , EP-A-191 0 675, EP-A-129 0 474, BE 899897 Katalysatorsysteme aus Wolfram, 2 substituierten Phenolatresten und 4 anderen Liganden, u.a. einer Halogen-, Alkyl- bzw. Carbengruppe. FR 2 499 083 Katalysatorsystem aus einem Wolfram-, Molybdän- oder Rhenium-Oxo-Übergangsmetallkomplex mit einer Lewisäure.

[0070] US 4,060,468 Katalysatorsystem aus einem Wolframsalz, einer sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindung, z.B. 2,6-Dichlorphenol und wahlweise molekularem Sauerstoff.

[0071] BE 776,564 Katalysatorsystem aus einem Übergangsmetallsalz, einer metallorganischen Verbindung und einem Amin.

[0072] Für die Verbesserung der Cyclisdauer der eingesetzten Katalysatoren, vor allem der geträgerten Katalysatoren, empfiehlt sich der Einsatz einer Feed-Reinigung an Adsorberbetten (guard beds). Das Schutzbett dient hierbei zum Trocknen des  $\text{C}_4$ -Stroms sowie zur Entfernung von Substanzen, welches als Katalysatorgift im nachfolgenden Metatheseschritt wirken können. Die bevorzugten Adsorbentmaterialien sind Selexsorb CD und CDO sowie 3A- und NaX-Molsiebe (13X). Die Reinigung erfolgt in Trockentürmen bei Temperaturen und Drucken, die bevorzugt so gewählt sind, daß sämtliche Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen. Gegebenenfalls wird der Reinigungsschritt zur Feed-Vorwärmung für den nachfolgenden Metatheseschritt eingesetzt. Es kann von Vorteil sein, mehrere Reinigungsschritte miteinander zu kombinieren bzw. hintereinander zu schalten.

[0073] Druck und Temperatur im Metatheseschritt sind so gewählt, daß sämtliche Reaktionspartner in der flüssigen Phase vorliegen (üblicherweise =  $0$  bis  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $20$  bis  $80^\circ\text{C}$ ;  $p = 2$  bis  $200$  bar). Alternativ kann es aber von Vorteil sein, insbesondere bei Feedströmen mit höherem Isobutengehalt, die Umsetzung in der Gasphase durchzuführen und/oder einen Katalysator einzusetzen, der über eine geringere Acidität verfügt.

[0074] In der Regel ist die Umsetzung nach  $1$  s bis  $1$  h, vorzugsweise nach  $30$  s bis  $30$  min beendet. Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in Reaktoren, wie Druckgasgefäßen, Strömungsrohren oder Reaktivdestillationsvorrichtungen durchgeführt werden, wobei Strömungsrohre bevorzugt werden.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Kontinuierlicher Versuch zur zweistufigen Selektivhydrierung von Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt

[0075] Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt mit einer Zusammensetzung von  $43,7\%$  Butadien (incl. Butenin und Butin),  $14,3\%$  1-Buten,  $7,8\%$  2-Butene und  $7,2\%$  n-Butan wird in einem kontinuierlich durchströmten Rohrreaktor an  $0,3\%$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Heterogenkontakt bei einem Fischzulauf von  $1$  kg/h Roh- $\text{C}_4$ -Schnitt und einem Kreislauf von  $8,2$  kg/h mit einer LHSV von  $9,0$   $\text{h}^{-1}$  bei einer Reaktoreingangstemperatur von  $20^\circ\text{C}$  mit  $175$   $\text{NL/h}$  Wasserstoff umgesetzt. Bei einem Butadien-Umsatz

## EP 1 069 101 A1

von 95,2 % wurde in der ersten Stufe der Selektivhydrierung unter diesen Bedingungen eine Gesamt-Buten-Selektivität von 99,6 % sowie eine 1-Buten-Selektivität von 56,5 % erzielt.

[0076] Ein typischer Reaktionsaustrag aus der ersten Stufe der Selektivhydrierung, bestehend aus 0,61 % Butadien (incl. Butenin und Butin), 26,9 % 1-Buten, 14,9 % 2-Butene und 11,6 % n-Butan wird in einem kontinuierlich durchströmten Rohrreaktor an 0,3 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Heterogenkontakt (H0-13L) bei einem Fischzulauf von 2,2 kg/h Reaktionsaustrag der 1. Stufe und einem Kreislauf von 4,0 kg/h mit einer LHSV von 20 h<sup>-1</sup> bei einer Reaktoreingangstemperatur von 60°C und einer Reaktorausgangstemperatur von 70°C mit 16 Nl/h Wasserstoff umgesetzt. Bei einem Butadien-Umsatz von 99,2 % wurde unter diesen Bedingungen bei einem 1-Buten-Erhalt von 58,2 % ein Raffinat I-Strom erhalten, der einen Restgehalt von 48 ppm Butadien aufweist.

### Beispiel 2

#### Kontinuierlicher Versuch zur Abtrennung von Isobuten durch Veretherung mit Isobutanol

[0077] In einer dreistufigen Reaktorkaskade wird ein geflutetes und mit saurem Ionenaustauscher bestücktes Festbett von oben nach unten mit Raffinat I und Isobutanol durchströmt, wobei das Verhältnis von Isobutanol zu Isobuten im Feed auf 1,2 eingestellt wurde. Die Reaktoreingangstemperatur liegt bei 40°C, die Reaktorausgangstemperatur bei 65°C und der Reaktionsdruck bei 8 bar. Der gemessene Isobuten-Umsatz nach der ersten Stufe liegt bei 85 %. Im zweiten, ähnlich dimensionierten Reaktor wird der Umsatz bei einer Reaktoreingangstemperatur von 40°C, einer Reaktorausgangstemperatur bei 50°C und einem Reaktionsdruck von 8 bar auf 95 % erhöht. Im dritten, deutlich größeren Reaktor wird der Gleichgewichtsumsatz bei einer Reaktoreingangstemperatur und Reaktorausgangstemperatur von jeweils 40°C und einem Reaktionsdruck von 8 bar eingestellt. Der unter diesen Bedingungen nach destillativer Abtrennung von Isobutyl-tert.-butylether verbleibende Raffinat-Strom weist einen Isobuten-Restgehalt von 0,7 % auf.

### Beispiel 3

#### Kontinuierlicher Versuch zur einstufigen Metathese von Raffinat II

[0078] Nach Feedreinigung über ein Adsorberbett aus Molsieb 13X wird mit einem Massenstrom von 1300 g 1 h bei einer Verweilszeit von 3 min eine aus 43,5 % 1-Buten, 36,2 2-Buten, 2,0 % Isobuten und 18,3 % Butanen bestehende C<sub>4</sub>-Fraktion bei 40°C und 10 bar (Flüssigphase) kontinuierlich über ein mit Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Heterogenkontakt bestücktes Strömungsrohr geleitet. Der Reaktionsaustrag wird in einer zweistufigen Destillationssequenz aufgetrennt, wobei in der ersten Kolonne bei 10 bar eine C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Leichtsiederphase, bestehend aus 1,2 % Ethen, 38,7 % Propen, 31,3 % Butenen, 2,9 % Isobuten und 25,9 % Butanen über Kopf genommen wird. Der aus 28,0 % Butenen, 1,3 % Isobuten, 20,4 % Butanen, 27,8 % 2-Penten und 21,9 % 3-Hexen bestehende Sumpf wird anschließend einer bei 2 bar betriebenen zweiten Kolonne zugeführt, in welcher die C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>-Leichtsiederfraktion über Kopf abgetrennt und komplett in die Metathesereaktion zurückgeführt wird. Die im Sumpf anfallende Hochsiederfraktion bestand zu 99,5 % aus 3-Hexen. Die Prozentangaben entsprechen jeweils den entsprechenden Massenanteilen. Die ermittelten Butenumsätze liegen bei 91 % bezüglich 1-Buten und 50 % bezüglich 2-Buten. Die ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten lagen im Mittel bei 700 g/l · h Propen bzw. 760 g/l · h 3-Hexen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>-/C<sub>6</sub>-Olefinen aus einem olefinischen, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Ausgangsstrom, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in Gegenwart eines Metathesekatalysators, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, eine Metathesereaktion durchgeführt wird, im Rahmen derer im Ausgangsstrom enthaltenes 1-Buten, 2-Buten und Isobuten zu einem Gemisch aus C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen und Butanen umgesetzt werden,
- b) der so erhaltene Austragsstrom zunächst destillativ getrennt wird in eine aus C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefinen und Butanen oder aus C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Olefinen bestehende Leichtsiederfraktion A, die ausgeschleust wird, sowie in eine aus C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen und Butanen bestehende Schwersiederfraktion,
- c) die aus b) erhaltene Schwersiederfraktion anschließend destillativ in eine aus Butenen und Butanen bestehende Leichtsiederfraktion B, eine aus Penten und Methylbuten bestehende Mittelsiederfraktion C und in eine aus Hexen und Methylpenten bestehende Schwersiederfraktion D getrennt wird,
- d) wobei die Fraktionen B und/oder C komplett oder teilweise in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt werden und die Fraktion D als Produkt ausgeschleust wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine C<sub>4</sub>-Fraktion eingesetzt wird, wie sie beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfällt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als C<sub>4</sub>-Fraktion Raffinat I oder II eingesetzt wird, wobei der C<sub>4</sub>-Strom vor der Metathesereaktion durch entsprechende Behandlung an Adsorber-Schutzbetten von störenden Verunreinigungen befreit wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metathesereaktion in Gegenwart von heterogenen Metathesekatalysatoren durchgeführt wird, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgetragenen Übergangsmetallverbindungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf  $\gamma$ -Aluminoxid oder auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mischträgern eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>-/C<sub>6</sub>-Olefinen und Propen aus Steamcracker- oder Raffinerie-C<sub>4</sub>-Strömen, umfassend die Teilschritte

(1) Abtrennung von Butadien und acetylenischen Verbindungen durch gegebenenfalls Extraktion von Butadien mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel und nachfolgend oder alternativ Selektivhydrierung von in Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt enthaltenen Butadienen und acetylenischen Verunreinigungen, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, der n-Butene und Isobuten und im wesentlichen keine Butadiene und acetylenischen Verbindungen enthält,

(2) Abtrennung von Isobuten durch Umsetzung des in der vorstehenden Stufe erhaltenen Reaktionsaustrags mit einem Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators zu einem Ether, Abtrennung des Ethers und des Alkohols, die gleichzeitig oder nach der Veretherung erfolgen kann, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, der n-Butene und gegebenenfalls Oxygenat-Verunreinigungen enthält, wobei gebildeter Ether ausgetragen oder zur Reingewinnung von Isobuten rückgespalten werden kann und dem Veretherungsschritt ein Destillations-schritt zur Abtrennung von Isobuten nachfolgen kann, wobei gegebenenfalls auch eingeschleuste C<sub>3</sub>-, i-C<sub>4</sub>- sowie C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe destillativ im Rahmen der Aufarbeitung des Ethers abgetrennt werden können,

(3) Abtrennen der Oxygenat-Verunreinigungen des Austrags der vorstehenden Schritte an entsprechend ausgewählten Adsorbermaterialien,

(4) Metathesereaktion des so erhaltenen Raffinat II-Stromes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilschritt Selektivhydrierung von in Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt enthaltenen Butadienen und acetylenischen Verunreinigungen zweistufig durchgeführt wird durch Inkontaktbringen des Roh-C<sub>4</sub>-Schnittes in flüssiger Phase mit einem Katalysator, der mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Palladium und Platin, auf einem Träger enthält, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, einem Druck von 1 bis 50 bar, einer Volumengeschwindigkeit von 0,5 bis 30 m<sup>3</sup> Frischfeed pro m<sup>3</sup> Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zustrom von 0 bis 30 mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Diolefinen von 0,5 bis 50, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, in welchem neben Isobuten die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2, vorliegen und im wesentlichen keine Diolefine und acetylenischen Verbindungen enthalten sind.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilschritt Butadien-Extraktion aus Roh-C<sub>4</sub>-Schnitt mit einem Butadienselektiven Lösungsmittel ausgewählt aus Aceton, Furfural, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, durchgeführt wird, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, in welchem die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2 vorliegen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilschritt Isobuten-Veretherung in einer dreistufigen Reaktorkaskade mit Methanol oder Isobutanol in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers durchgeführt wird, in der geflutete Festbettkatalysatoren von oben nach unten durchströmt werden, wobei die Reaktor-Eingangstemperatur 0 bis 60°C, die Ausgangstemperatur 25 bis 85°C, der Druck 2 bis 50 bar und das Verhältnis von Isobutanol zu Isobuten 0,8 bis 2,0 beträgt sowie der Gesamtumsatz dem Gleichgewichtsumsatz entspricht.

## EP 1 069 101 A1

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilschritt Isobuten-Abtrennung durch Oligomerisierung oder Polymerisation von Isobuten ausgehend von dem nach den vorstehend beschriebenen Stufen Butadien-Extraktion und/oder Selektivhydrierung erhaltenen Reaktionsaustrag in Gegenwart eines Katalysators verläuft, welcher ausgewählt ist aus heterogenen Kontakten, die ein Oxid eines Metalls der VI.b Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf einem sauren anorganischen Träger enthalten, um so einen Strom zu erzeugen, welcher weniger als 15 % Isobuten-Restgehalt aufweist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilschritt Feedreinigung an mindestens einem Guard Bed, bestehend aus hochoberflächigen Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Alumosilikaten oder Molsie-

FIG.1

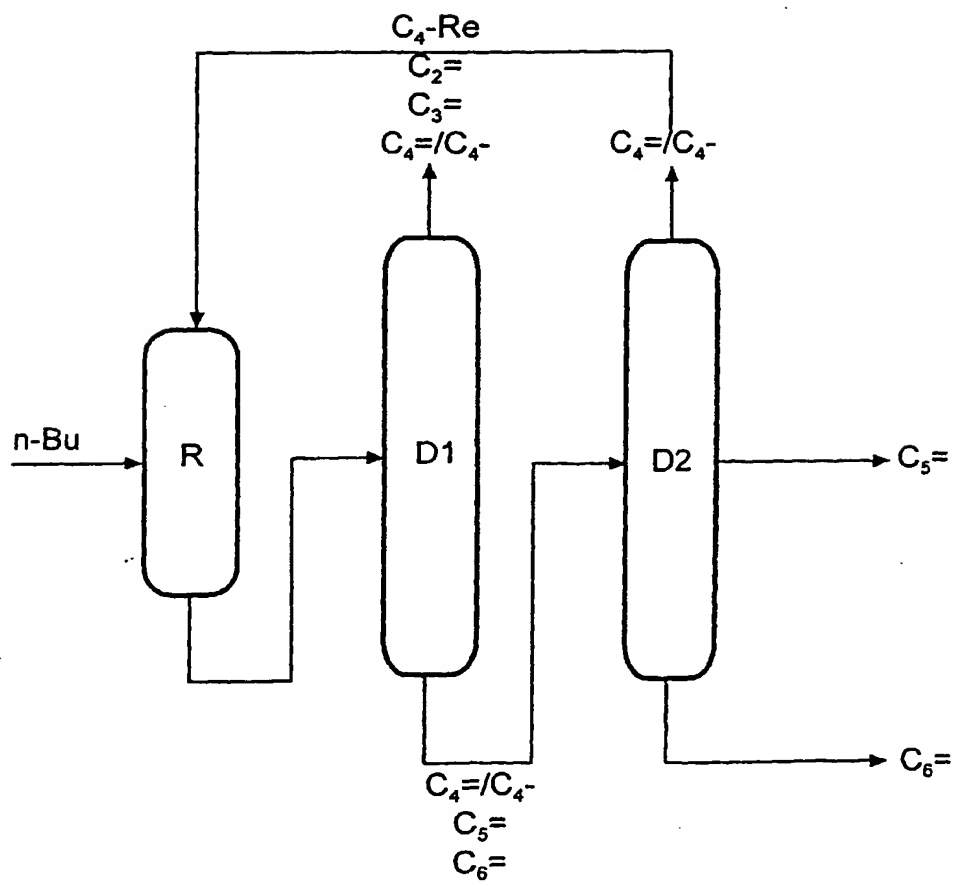


FIG.2

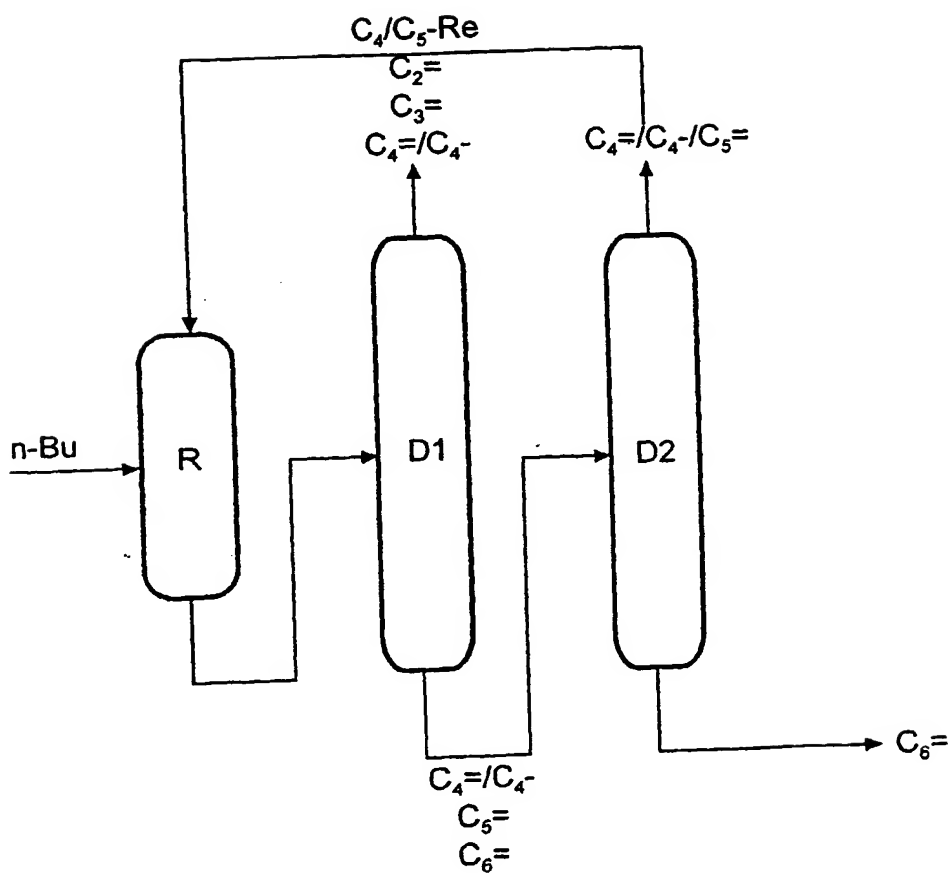
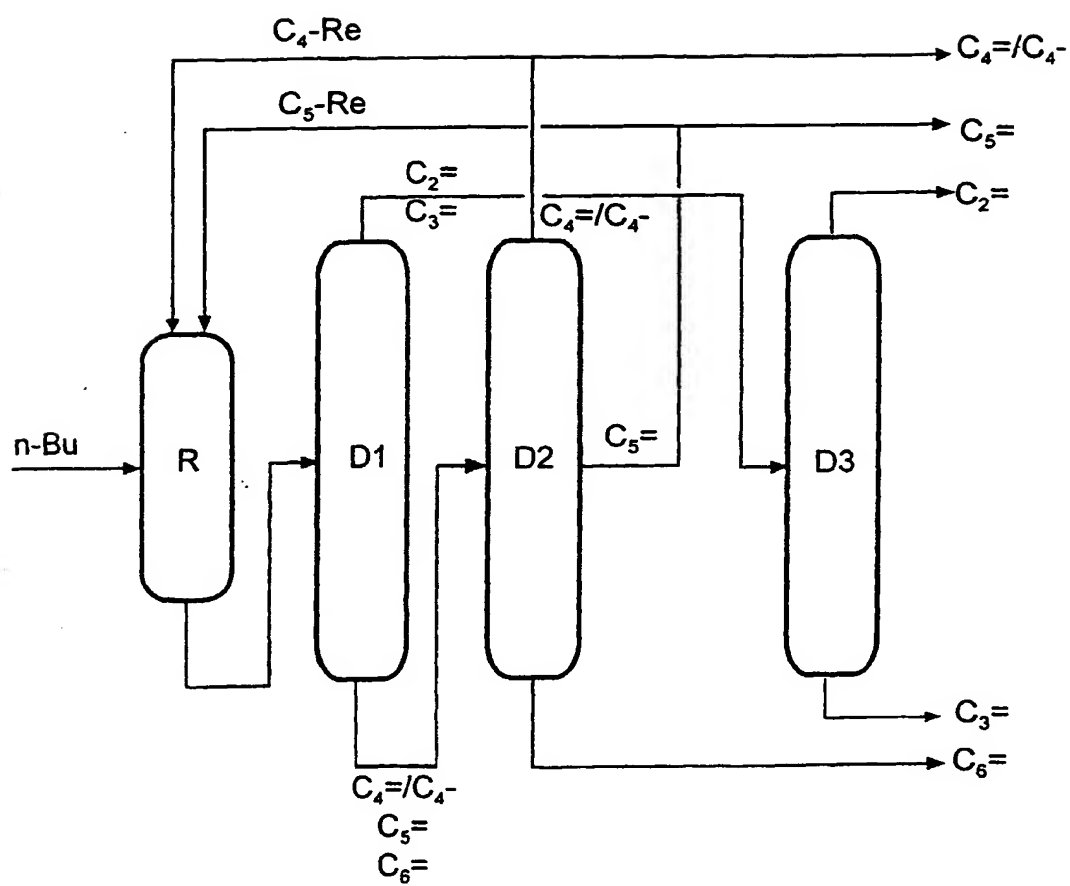




FIG.3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 4104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 590 096 A (BANKS ROBERT L) 29. Juni 1971 (1971-06-29) * Ansprüche *	1	C07C11/10 C07C11/107 C07C11/06 C07C7/00 C07C7/148 C07C7/177 C07C7/10
A	DE 197 46 040 A (BASF AG) 22. April 1999 (1999-04-22) * Anspruch *	1	
P, X	EP 0 945 415 A (BASF AG) 29. September 1999 (1999-09-29) * Ansprüche *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. August 2000</b>	Prüfer <b>Van Geyt, J</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.02 (10/03/03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 4104

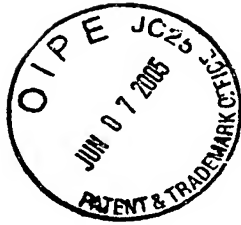
In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3590096	A	29-06-1971	KEINE		
DE 19746040	A	22-04-1999	CA	2249019 A	17-04-1999
			CN	1218787 A	09-06-1999
			EP	0915072 A	12-05-1999
			JP	11217340 A	10-08-1999
EP 0945415	A	29-09-1999	DE	19813720 A	30-09-1999
			CN	1235947 A	24-11-1999
			JP	11322637 A	24-11-1999

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**